



See English equivalent US2007/0015868  
**Espacenet**

# Bibliographic data: WO 2004074378 (A1)

## METHOD FOR PRODUCING SILICONE RUBBER, AQUEOUS EMULSION FOR SILICONE RUBBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

**Publication date:** 2004-09-02

**Inventor(s):** SHIRASAKI SHINYA [JP]; FUKAMACHI TADANORI [JP]; HAMADA MITSUO [JP] ±

**Applicant(s):** DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]; SHIRASAKI SHINYA [JP]; FUKAMACHI TADANORI [JP]; HAMADA MITSUO [JP] ±

**Classification:**  
 - **International:** C08J3/03; C08J3/20; C08K3/36; C08L83/05; C08L83/07; (IPC1-7); C08L83/05; C08L83/07  
 - **European:** C08J3/03; C08J3/20

**Application number:** WO2004JP02109 20040224

**Priority number(s):** JP20030046165 20030224; JP20040033560 20040210

**Also published as:**

- [EP 1602693 \(A1\)](#)
- [EP 1602693 \(A4\)](#)
- [US 2007015868 \(A1\)](#)
- [US 7683125 \(B2\)](#)
- [KR 20050106030 \(A\)](#)
- [more](#)

**Cited documents:** [JP10060283 \(A\)](#) [JP63006053 \(A\)](#) [JP61066753 \(A\)](#) [JP61066754 \(A\)](#) [View all](#)

## Abstract of WO 2004074378 (A1)

A method for producing a silicone rubber is disclosed which comprises a first step composed of a substep wherein a water dispersion containing a water-soluble polymer-containing water (E), a finely powdered silica filler (B), a conductive filler (C) and a non-conductive inorganic filler (D) is prepared (1-1), and a following substep wherein an aqueous emulsion is prepared by stirring/mixing an organopolysiloxane containing a silicon atom-bonded alkenyl group (A), an emulsifying agent (F) and a curing agent (G) into the water dispersion (1-2); and a second step wherein a silicon rubber is obtained by curing the aqueous emulsion into a wet silicone-like cured material and then removing water therefrom (2-1), or a silicon rubber is obtained by curing the aqueous emulsion while dehydrating it (2-2). The above-mentioned water dispersion, the aqueous emulsion composed of (A), (F) and (G), and a method for preparing such an aqueous emulsion are also disclosed.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.23.1; 93p

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/074378 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 83/07, 83/05 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002109
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-046165 2003 年 2 月 24 日 (24.02.2003) JP  
特願2004-033560 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白崎 慎也 (SHIRASAKI, Shinya) [JP/JP]; 〒9190614 福井県坂井郡金津町伊井 11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C 事業部内 Fukui (JP). 深町 忠則 (FUKAMACHI, Tadanori) [JP/JP]; 〒9190614 福井県坂井郡金津町伊井 11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C 事業部内 Fukui (JP). 濱田 光男 (HAMADA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒9190614 福井県坂井郡金津町伊井 11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C 事業部内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 久保田 芳馨 (KUBOTA, Yoshitaka); 〒2620014 千葉県千葉市花見川区さつきが丘 1 丁目 4 3 番地の 2 7 アサ国際特許事務所千葉オフィス内 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NB, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:  
— すべての指定国のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))  
— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))  
— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICONE RUBBER, AQUEOUS EMULSION FOR SILICONE RUBBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: シリコンゴムの製造方法、シリコンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法

(57) Abstract: A method for producing a silicone rubber is disclosed which comprises a first step composed of a substep wherein a water dispersion containing a water-soluble polymer-containing water (E), a finely powdered silica filler (B), a conductive filler (C) and a non-conductive inorganic filler (D) is prepared (1-1), and a following substep wherein an aqueous emulsion is prepared by stirring/mixing an organopolysiloxane containing a silicon atom-bonded alkenyl group (A), an emulsifying agent (F) and a curing agent (G) into the water dispersion (1-2); and a second step wherein a silicon rubber is obtained by curing the aqueous emulsion into a wet silicone-like cured material and then removing water therefrom (2-1), or a silicon rubber is obtained by curing the aqueous emulsion while dehydrating it (2-2). The above-mentioned water dispersion, the aqueous emulsion composed of (A), (F) and (G), and a method for preparing such an aqueous emulsion are also disclosed.

(57) 要約: (1-1)(E)水溶性ポリマー含有水、(B)微粉状シリカ系充填剤、(C)導電性充填剤および(D)非導電性充填剤からなる水分散物を調製する工程、次いで(1-2)(A)ケイ素原子結合アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(F)乳化剤および(G)硬化剤を攪拌混合することにより水性エマルジョンを調製する工程からなる第 1 工程と、(2-1)該水性エマルジョンを硬化させて湿潤のシリコンゴム様硬化物を形成し水を除去してシリコンゴムを得るか、(2-2)該水性エマルジョンを脱水しつつ硬化させてシリコンゴムを得る第 2 工程とを具備するシリコンゴムの製造方法。上記水分散物、(A)、(F)および(G)からなる水性エマルジョンとその製造方法。

WO 2004/074378 A1

## 明細書

シリコーンゴムの製造方法、シリコーンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、シリコーンゴム用水性エマルジョンからシリコーンゴムの製造方法、そのための水性エマルジョンおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 従来、ヒドロシリレーション反応により硬化して非導電性もしくは導電性を有するゴム状となる液状シリコーンゴム組成物よく知られており、電気、電子、建築、機械などの分野において多用されている。非導電性シリコーンゴム組成物の主剤である非導電性液状シリコーンゴムベースは、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと補強性シリカ充填剤と必要に応じて非導電性無機質充填剤とを配合
- 15 したものを主剤としている。また、導電性液状シリコーンゴム組成物の主剤である導電性液状シリコーンゴムベースは、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと導電性充填剤と必要に応じて非導電性無機質充填剤とを配合したものを主剤としており、これら原料を双腕ニーダーミキサー（ドウミキサー）、ヘンシェルミキサーまたは遊星型ミキサーなどのミキサーに投入して均一になるまで混
- 20 合することによりバッチ式で製造されることが多く、特公平4-280082には二軸押出機にアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと充填剤を連続的に投入し、加熱下混合しつつ吐出することにより連続的に製造する方法が提案されている。特開平10-152563には、高速回転する回転円盤を有する混練装置により液状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンにカーボンブラックの
- 25 ような微細な導電性充填剤を混合、分散して液状シリコーンゴムベースを製造す

る方法が提案されている。ところが、これらの液状シリコーンゴムベースは製造時の加熱または摩擦熱により高温になっているので、室温になるまで冷却してから架橋剤と硬化触媒を配合して硬化させる必要があり、調製直後に硬化させることができない。特公平7-122000には、シリコーンゴムベースに硬化剤と  
5 オルガノポリシロキサン、乳化剤、水および粘稠剤からなる水性エマルジョンからなる発泡剤とを配合し硬化させてシリコーンエラストマースポンジを製造する方法が提案されているが、シリコーンゴムベースを室温になるまで冷却してから架橋剤と硬化触媒を配合して硬化させる必要があり、調製直後に硬化させることができない。

- 10 一方、特開昭59-12832には、水性エマルジョンからシリコーンゴムスポンジを得る方法として、ヒドロキシ末端封鎖ジオルガノポリシロキサンと有機錫触媒とコロイドシリカからなる縮合反応硬化型のシリコーンエマルジョンを凍結し、解凍し、ついで水を除去するという製法が記載されており、その際エマルジョンに有機アミン、増粘剤及びコロイドシリカ以外の充填剤を混ぜてもよいと  
15 記載されている。しかし、シリコーンエマルジョンの凍結、解凍、水の除去には多大な熱エネルギーと時間を必要として非効率的である。

特開2000-169590には、ヒドロシリレーション反応硬化型シリコーン組成物の水性エマルジョンに、接着促進剤、シリコーン樹脂、カーボンブラックの水分散液を混合して水性エマルジョン／分散液を製造し、それを織物にコーテ  
20 イングし硬化させてエラストマーにする方法が記載されているが、カーボンブラックの水分散液を調製し難いという問題点がある。特開2002-114860には、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンと補強性シリカ充填剤からなるシリコーンゴムベース、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと白金触媒又は有機過酸化物、および、水又は水と乳化剤を吸収してゲル化した吸水性ポリマー  
25 からなる発泡材、それを加熱し硬化させてシリコーンゴムスポンジを製造する方

法が記載されているが、ゲル化した吸水性ポリマーは極めて粘稠であり、他成分と攪拌、混合する際にミキサーに多大の負荷をあたえるという欠点がある。

#### 発明の開示

- 5 本発明の目的は、上記従来技術の有する問題点を解消した新規なシリコーンゴムの製造方法、そのための水性エマルジョンおよびその製造方法を提供することにある。すなわち、シリコーンゴム用組成物の調製時の攪拌、混合でミキサーの負荷が軽減され、かつ、シリコーンゴム用組成物の調製後に直ちに硬化させることができるというシリコーンゴムの製造方法、そのための水性エマルジョンおよび
- 10 その製造方法を提供することにある。

本発明は、

1. (1-1)(E)水溶性ポリマーを含有する水10～300重量部、(B)微粉状シリカ系充填剤1～40重量部、(C)導電性充填剤0～500重量部および(D)非導電性無機質充填剤（ただし、微粉状シリカ系充填剤を除く）0～500重量部
- 15 [ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部である]からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで(1-2)前記充填剤の水分散物に、(A)25℃における粘度が100～500,000mPa・sであり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(F)乳化剤0.1～10重量部および(G)
- 20 硬化剤を任意の順序で攪拌、混合することにより水性エマルジョンを調製する工程からなる第1工程と、(2-1)第1工程により調製された水性エマルジョンを硬化させて湿潤のシリコーンゴム様硬化物を形成し、そのシリコーンゴム様硬化物から水を除去してシリコーンゴムを得るか、(2-2)第1工程により調製された水性エマルジョンを脱水しつつ硬化させてシリコーンゴムを得る第2
- 25 工程とを備えることを特徴とするシリコーンゴムの製造方法。

2. 第1工程の(1-2)工程が、前記充填剤の水分散物に、(A)成分100重量部、  
(F)成分0.1~10重量部および(G)成分を加えて攪拌、混合することによ  
り水性エマルションを調製する工程、または、前記充填剤の水分散物に (A)  
成分100重量部および(F)成分0.1~10重量部を加えて攪拌、混合した  
5 後、さらに (G)成分を加えて攪拌、混合することにより水性エマルションを  
調製する工程であることを特徴とする1. 記載のシリコーンゴムの製造方法。
3. (3-1)(E)水溶性ポリマーを含有する水10~300重量部、(B)微粉状シリ  
カ系充填剤1~40重量部、(C)導電性充填剤0~500重量部および(D)非  
導電性無機質充填剤(ただし、微粉状シリカ系充填剤を除く)0~500重量  
10 部[ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1~500重量部で  
ある]および(F)乳化剤0.1~10重量部からなる前記充填剤の水分散物を  
調製する工程、次いで(3-2)前記充填剤の水分散物に、(A)25℃における粘  
度が100~500,000mPa・sであり、1分子中に少なくとも2個の  
ケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部  
15 および(G)硬化剤を任意の順序で攪拌、混合することにより水性エマルション  
を調製する工程からなる第1工程と、(2-1)第1工程により調製された水性エ  
マルションを硬化させて湿潤のシリコーンゴム様硬化物を形成し、そのシリ  
コーンゴム様硬化物から水を除去してシリコーンゴムを得るか、(2-2)第1工程  
により調製された水性エマルションを脱水しつつ硬化させてシリコーンゴム  
20 を得る第2工程とを備えることを特徴とするシリコーンゴムの製造方法。
4. (E)成分中の水溶性ポリマーの含有量が0.1~5重量%であることを特  
徴とする1. または3. 記載のシリコーンゴムの製造方法。
5. (F)乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする1. または3.  
記載のシリコーンゴムの製造方法。
- 25 6. (G)硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロ

キサンの併用であることを特徴とする 1. または 3. 記載のシリコーンゴムの製造方法。

7. 1. と 3. ～ 6. のいずれかに記載のシリコーンゴムの製造方法において、  
第 1 工程により製造された水性エマルジョンを脱気処理してから硬化させる  
5 ことを特徴とする 1. と 3. ～ 6. のいずれかに記載のシリコーンゴムの製造方法。

8. (E) 水溶性ポリマーを含有する水 10 ～ 300 重量部、(B) 微粉状シリカ系  
充填剤 1 ～ 40 重量部、(C) 導電性充填剤 0 ～ 500 重量部および (D) 非導電性  
無機質充填剤 0 ～ 500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の  
10 合計量が 1 ～ 500 重量部である] からなる前記充填剤の水分散物、(A) 25℃  
における粘度が 100 ～ 500, 000 mPa・s であり、1 分子中に少なく  
とも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 1  
00 重量部、(F) 乳化剤 0.1 ～ 10 重量部および (G) 硬化剤からなることを  
特徴とするシリコーンゴム用水性エマルジョン。

15 9. (E) 水溶性ポリマーを含有する水 10 ～ 300 重量部、(B) 微粉状シリカ系充  
填剤 1 ～ 40 重量部、(C) 導電性充填剤 0 ～ 500 重量部、(D) 非導電性無機質  
充填剤 0 ～ 500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の合計量  
が 1 ～ 500 重量部である] および (F) 乳化剤 0.1 ～ 10 重量部からなる前  
記充填剤の水分散物、(A) 25℃における粘度が 100 ～ 500, 000 m  
20 Pa・s であり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を  
有するオルガノポリシロキサン 100 重量部および (G) 硬化剤からなること  
を特徴とするシリコーンゴム用水性エマルジョン。

10. (E) 成分中の水溶性ポリマーの含有量が 0.1 ～ 5 重量%であることを  
特徴とする 8. または 9. 記載のシリコーンゴム用水性エマルジョン。

25 11. (F) 乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする 8. または 9.

記載のシリコーンゴム用水性エマルション。

- 1 2. (G) 硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの併用であることを特徴とする 8. または 9. 記載のシリコーンゴム用水性エマルション。
- 5 1 3. (1-1) (E) 水溶性ポリマーを含有する水 10～300 重量部、(B) 微粉状シリカ系充填剤 1～40 重量部、(C) 導電性充填剤 0～500 重量部および (D) 非導電性無機質充填剤 0～500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の合計量が 1～500 重量部である] からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで (1-2) 前記充填剤の水分散物に、(A) 25℃における粘度が 100～500, 000 mPa・s であり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、  
10 (F) 乳化剤 0.1～10 重量部および (G) 硬化剤を任意の順序で加え攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する工程よりなることを特徴とするシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。
- 15 1 4. (3-1) (E) 水溶性ポリマーを含有する水 10～300 重量部、(B) 微粉状シリカ系充填剤 1～40 重量部、(C) 導電性充填剤 0～500 重量部、(D) 非導電性無機質充填剤 0～500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の合計量が 1～500 重量部である] および (F) 乳化剤 0.1～10 重量部からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで (3-2) 前記充填剤の水分  
20 散物に、(A) 25℃における粘度が 100～500, 000 mPa・s であり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部および (G) 硬化剤を任意の順序で加え攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する工程よりなることを特徴とするシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。
- 25 1 5. (E) 成分中の水溶性ポリマーの含有量が 0.1～5 重量%であることを



特徴とする 13. または 14. 記載のシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

16. (F) 乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする 13. または 14. 記載のシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

5 17. (G) 硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとの併用であることを特徴とする 13. または 14. 記載のシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。; に関するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

10 上記第 1 工程、シリコーンゴム用水性エマルションおよびその製造方法で使用される (A) 25℃における粘度が 100～500, 000 mPa・s であり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンは、シリコーンゴム用水性エマルションの主剤であり、硬化するために 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有することが必要  
15 である。このようなアルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基が例示される。また、アルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基で例示されるアルキル基; フェニル基、トリル基で例示されるアリー  
ル基; 3, 3, 3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基で例示されるハロゲン化アルキル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。本成分の分子  
20 構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状のいずれでもよい。本成分は、水中に乳化しやすくするために粘度が 100～500, 000 mPa・s である。本成分は、アルケニル基数が異なるもの、置換基が異なるもの、粘度が異なるものなどを 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

上記第 1 工程、シリコーンゴム用水性エマルションおよびその製造方法で使  
25 用される (B) 微粉末シリカ系充填剤は、水性エマルションに粘稠性を付与したり、

その硬化物であるシリコーンゴムに機械的強度を与えたりするものである。このような微粉状シリカ系充填剤としては、フュームドシリカ、沈降法シリカ、およびこれらの表面をジメチルジクロロシランやトリメチルクロロシランのようなオルガノクロロシラン類、オクタメチルシクロテトラシロキサンや両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマーのようなオルガノシロキサンオリゴマー類、あるいはヘキサメチルジシラザンなどで疎水化したものなど補強性微粉状シリカ系充填剤が例示される。これらは比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の微粉状のものが好ましい。(B) 成分の配合量は多すぎても少なすぎても粘稠性が損なわれるので、(A) 成分 100 重量部当たり 1～40 重量部である。

- 10 上記第 1 工程、シリコーンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法で使用される (C) 導電性充填剤は、本発明の製造方法における必須成分ではないが、シリコーンゴムの導電性を向上させる効果があり、配合しておくことが好ましい。この代表的なものとしてコンダクティブファーネスブラック (CF)、スーパーコンダクティブファーネスブラック (SCF)、エクストラコンダクティブファーネス
- 15 ブラック (XCF)、コンダクティブチャネルブラック (CC)、1500℃程度の高温で熱処理されたファーネスブラック、チャネルブラック、アセチレンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維が例示される。また、金属微粉末でもよく、金、銀、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属微粉末が例示される。

- (C) 成分は、(A) 成分 100 重量部当たり 0～500 重量部の範囲で配合される。500 重量部を超えると粘度が高くなりすぎて乳化が困難になるからである。
- 20 上記第 1 工程、シリコーンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法で使用される (D) 非導電性無機充填剤（ただし、微粉状シリカ系充填剤を除く）は、本発明の製造方法における必須成分ではないが、(B) 成分と相まって難燃性、耐熱性、熱伝導性、磁性、触媒特性、耐密封老化性、電気絶縁性、セラミック化特性
- 25 などを向上させる効果があり、配合しておくことが好ましい。この代表的なもの

- としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化スズ等の金属酸化物粉末；鉄酸コバルトビスマス、ジルコン酸バリウム；石英、珪藻土、セリサイト、カオリン、ゼオライト、トルマリン、アパタイト等の天然鉱物粉末や合成鉱物粉末；炭化チタン、炭化アルミニウム、炭化タングステン、炭化ジルコニウム等の炭化金属粉末；窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化クロム、窒化ジルコン等の窒化金属粉末；炭化ケイ素繊維、アルミナ短繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラス繊維等の無機繊維；炭酸亜鉛、炭酸マンガン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩粉末；水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化ビスマス等の金属水酸化物粉末；ホウ珪酸マイクロバルーン、シラスバルーン等の中空セラミックス粉末が例示される。本成分は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本成分は、
- (A) 成分100重量部当たり0～500重量部の範囲で使用される。500重量部を超えると粘度が高くなりすぎて乳化が困難になるからである。
- 15 なお、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量は、1～500重量部である。1重量部より少ないと粘稠性が失われ、500重量部を超えると粘度が高くなり過ぎて乳化が困難となるからである。
- 上記第1工程、シリコーンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法で 사용되는(E)水溶性ポリマーを含有する水は、シリコーンエマルジョンの調製に必要な成分であり、そのうちの水は清浄であればよく、その種類は限定されず、水道水、井戸水、イオン交換水、蒸留水が例示される。(E)成分の配合量は(A)成分100重量部当たり、10～300重量部の範囲であり、好ましくは50～200重量部である。10重量部より少ないと、(B)成分～(D)成分、または
- (C)成分～(D)成分の配合量を多くすることができず、300重量部を超えると、硬化して得られるシリコーンゴムの強度が損なわれるからである。
- 25

(E) 成分中の水溶性ポリマーは、水に溶解した際の粘度が高く、水性エマルシ  
ョンの流動性を調整するために使用される。(F) 乳化剤の配合量が少なくても安  
定な水性エマルションを調製できるとともに、充填剤の沈降や浮遊の速度を遅延  
または防止する効果がある。その水に対する配合量は0.1～5重量%、好まし  
5 くは0.5～3重量%である。その量が0.1重量%より少ないときは水溶液の  
粘性が低くて安定な水性エマルションが得難く、5重量%を超えるときは粘性が  
高過ぎて水性エマルションからの脱気が困難となり、いずれも好ましくない。

(E) 成分中の水溶性ポリマーとしては、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、  
カルボキシレートのナトリウム塩、カルボキシセルロースのナトリウム塩；メチ  
10 ルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース  
エーテル；変性デンプン；ポリビニルアルコール；ポリアクリル酸のナトリウム  
塩、ポリメタクリル酸のナトリウム塩が例示されるが、水に溶解したときの粘性  
が高いものほど好ましい。

(E) 成分は、水溶性ポリマーが水に均一に溶解するまでミキサー、例えば市販  
15 のジューサーミキサー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサー、ホモミキサ  
ー、ヘンシェルミキサー等で混合することにより調製される。(E) 成分は、水溶  
性ポリマーが水に均一に溶解してなる水溶液が好ましい。

上記第1工程、シリコーンゴム用水性エマルションおよびその製造方法で使用さ  
れる (F) 乳化剤は、オルガノポリシロキサンを乳化し、安定な水性エマルショ  
20 ンを形成するために配合され、その種類は特には限定されないが、一般に非イ  
オン性の乳化剤が好ましい。非イオン性の乳化剤としての非イオン系界面活性剤は、  
ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニールエーテル、  
エチレングリコールモノ脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エス  
テル、ソルビタンモノ脂肪酸エステル、ソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオ  
25 キシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンジ脂肪酸エステル、ポリ

オキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステルあるいはPOE多価アルコール類が例示される。これらを1種用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。用いる乳化剤のHLB値は6～14のものが好ましく、2種以上併用することがより好ましい。

- 5 (E)成分が粘性を持つので、(F)成分は大幅な減量が可能である。(F)成分は(A)成分100重量部当たり0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～7重量部である。0.1重量部より少ないと安定なシリコーンゴム用水性エマルジョンとはなり難く、10重量部を超えると硬化して得られるシリコーンゴムの耐熱性が著しく低下するので、いずれも好ましくない。
- 10 上記第1工程、シリコーンゴム用水性エマルジョンおよびその製造方法で使用される(G)硬化剤は、シリコーンゴム用水性エマルジョンを硬化させるのに十分な量配合される。白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとの併用が好ましい。白金系触媒として、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯化合物、塩化白金酸とジ
- 15 ビニルテトラメチルジシロキサンの錯体、ロジウム化合物、パラジウム化合物が例示される。かかる白金系触媒の配合量は、通常、(A)成分100万重量部当たり白金系金属として1～200重量部の範囲である。ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンは、白金系触媒の存在下に上記(A)成分と付加反応して本組成物を硬化させる。かかるケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリ
- 20 シロキサンとして、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキサンが例示される。かかるケイ素原子
- 25 結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量は、通常、本成分中のケイ素

原子結合水素原子のモル数と(A)成分中のアルケニル基のモル数の比率が、(0.5 : 1 ~ 20 : 1) となる量である。(A) 成分100重量部、(B) 成分1 ~ 40重量部、(C)成分0 ~ 500重量部、(D)成分0 ~ 500重量部〔ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1 ~ 500重量部である〕および(E)成分10 ~ 300重量部および(F) 乳化剤0.1 ~ 10重量部から成るシリコーンゴム用水性エマルジョンに適量の(G)成分を添加すると、室温下でも徐々に硬化するので、付加反応遅延剤を配合することが好ましい。好ましい配合量は室温下での硬化を抑制し、加熱下で硬化可能な量である。

なお、(G)成分は、あらかじめ(A)成分に配合してもよい。シリコーンゴム用水性エマルジョンには、必要に応じて、接着促進剤、シラノール基を有するジオルガノシロキサンオリゴマー、染料、顔料、耐熱剤、防霉剤、抗菌剤等を配合してもよい。

シリコーンゴムの製造方法における水性エマルジョンを調製する第1工程、ならびに、シリコーンゴム用水性エマルジョンの製造方法は、〔1-1〕 (E)成分10 ~ 300重量部、(B) 成分1 ~ 40重量部、(C)成分0 ~ 500重量部および(D)成分0 ~ 500重量部〔ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1 ~ 500重量部である〕を含む前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで〔1-2〕 前記充填剤の水分散物に、(A) 成分100重量部、(F) 成分0.1 ~ 10重量部および(G) 成分を任意の順序で加えて攪拌、混合することにより水性エマルジョンを調製する工程よりなる。

それには、まず、(E)成分10 ~ 300重量部、(B) 成分1 ~ 40重量部、(C)成分0 ~ 500重量部および(D)成分0 ~ 500重量部〔ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1 ~ 500重量部である〕を含む前記充填剤水分散物を調製する。これら充填剤の水分散物を調製するには、これら成分をホモミキサー、コロイドミル、ホモディスパー、パドルミキサー、3本ロール等で攪拌、

混合して微粉末シリカ系充填剤や、導電性充填剤、非導電性無機充填剤を(E)成分中に分散させて均一な水分散物とする。なお、(B)成分が、コロイダルシリカや、ヒュームドシリカもしくは沈降法シリカの水スラリーのように、すでに水分散物となっているものについては、そのものに所定量の水溶性ポリマーを加えて、

5 均一に溶解したものを (B) 成分兼(E)成分として使用することもできる。

次いで、調製された前記充填剤の水分散物に、(A)成分100重量部、(F)成分0.1～10重量部および(G)成分を任意の順序で加えて攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する。攪拌、混合するには、機構的にはローターとステーターからなる高せん断タイプのみキサー、例えば、ホモみキサー、コロイドミル、ホモディスパーや真空混合攪拌みキサーを使用する。

10

調製された前記充填剤の水分散物、(A)成分、(F)成分および(G)成分は、同時に連続的にみキサーに投入してもよく、必要に応じて、調製された前記充填剤の水分散物と (F)成分をみキサーに投入し、攪拌、混合した後に、(A)成分と(G)成分を投入し、攪拌、混合してもよい。また、必要に応じて、調製された前記充填剤の水分散物と (A)成分と (F)成分をみキサーに投入し、攪拌、混合した後に、(G)成分を投入し、攪拌、混合してもよい。

15

シリコーンゴムの製造方法における水性エマルションを調製する第1工程、ならびに、シリコーンゴム用水性エマルションの製造方法は、

[3-1] (E)成分10～300重量部、(B)成分1～40重量部、(C)成分0～500重量部、(D)成分0～500重量部[ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部である]および(F)乳化剤0.1～10重量部からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで、[3-2] 前記充填剤の水分散物に (A)成分100重量部および(G)成分を加えて攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する工程、または、[3-1] (E)成分10～300重量部、(B)成分1～40重量部、(C)成分0～500重量部、(D)成分0～

20

25

500重量部〔ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部である〕および(F)乳化剤0.1～10重量部からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで、〔3-2〕前記充填剤の水分散物に(A)成分100重量部を加えて攪拌、混合し、次いで(G)成分を加えて攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する工程からなってもよい。

上記工程において攪拌、混合に使用するミキサー等は、均一に分散、乳化ができればよく、例示したミキサー等に限定されるものではない。

シリコーンゴムの製造方法における第2工程は、〔2-1〕第1工程により調製された水性エマルションを硬化させて湿潤のシリコーンゴム様硬化物を形成し、そのシリコーンゴム様硬化物から水を除去してシリコーンゴムを得るか、〔2-2〕第1工程により調製された水性エマルションを脱水しつつ硬化させてシリコーンゴムを得ることからなる。

第1工程で調製したシリコーンゴム用水性エマルションが、気泡を巻き込んでいるときは、脱気した後に第2工程に供することが好ましい。シリコーンゴム用水性エマルションは、通常、常温～120℃、好ましくは50～100℃で硬化させて湿潤状態のシリコーンゴム様硬化物を形成し、次に100～250℃の2次加熱処理で湿潤状態のシリコーンゴム硬化物から水を除去するという第2工程を経てシリコーンゴムとなる。シリコーンゴム様硬化物の成形方式は特に限定されず、圧縮成形、射出成形、浸漬成形、コーティングが例示される。2次加熱処理には熱風循環式オーブンや熱風加熱炉が好適である。あるいは、シリコーンゴム用水性エマルションを脱水しつつ硬化させてもよい。それには、例えば、熱風を吹きかけつつ硬化させるという方法や、減圧下で加熱して硬化させるという方法がある。

シリコーンゴムの形状は任意であり、シート状、フィルム状、板状、ブロック状、角棒状、丸棒状、紐状、コーティング膜状が例示される。シリコーンゴムは、通



常のシリコーンゴムであってもよく、スポンジ状のシリコーンゴムであってもよい。

#### 実施例

- 5 以下、本発明を実施例、比較例により詳細に説明する。以下の記載において、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%をそれぞれ意味し、粘度は25℃での値を示す。

シリコーンゴム用水性エマルションならびにシリコーンゴムの各特性は下記の条件で測定した。

- 10 乳化状態：目視により乳化状態を観察し判定した。

ミキサーの電流値：T. K. ホモミキサーMARK II 2. 5型（特殊機化工業株式会社製）（単相100V、定格電流1.6A）について、回転数5,000rpmでの攪拌、混合時の電流値を測定した。

体積抵抗値：厚さ2mmのシリコーンゴムシートを金属板と直径5cm、重さ1

- 15 00gの円板電極に挟み、1分後の両電極間の体積抵抗値をテスターで測定した。

#### 実施例1

水に0.5%のポリアクリル酸ナトリウム塩を加えて48時間静置後に手動で混合することにより、ポリアクリル酸ナトリウム塩が均一に溶解した水溶液を調製

- 20 した。その50部〔(E)成分〕に、比表面積200m<sup>2</sup>/gのヒュームドシリカ1.0部〔(B)成分〕と平均粒径が35nmのアセチレンブラック10部〔(C)成分〕を加え、T. K. ホモミキサーMARK II 2. 5型を使用し、回転数5,000rpmで5分間攪拌、混合して、均一な水分散物を調製した。この水分散物に、粘度40,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメ
- 25 チルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー（ビニル基含有量0.1

4%) [(A) 成分] 100部と、HLB値が6.6のポリオキシエチレンジオレエート [(F) 成分] 1.0部、HLB値が8.4のポリオキシエチレンジオレエート [(F) 成分] 1.0部、HLB値が10.4のポリオキシエチレンジオレエート 0.5部を加え、T. K. ホモミキサーMARK II 2.5型を使用し、回転数  
5 5,000rpmで攪拌、混合して水性エマルジョンを調製した。

次に、この水性エマルジョンと、この水性エマルジョン中の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー100部当たり1.0部の両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素含有量0.8%)、  
10 0.1部の塩化白金酸と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金濃度0.4%) [(G) 成分] および0.1部の3,5-ジメチルー1-ヘキシン-3-オール(付加反応抑制剤)をプラスチック容器に投入し、手動で混合した後、真空ポンプで脱気した。次に、脱気したシリコーンゴム用水性エマルジョンを厚さ2mmのシート状金型に流し込み、90℃で10分間加圧下で加熱して、湿  
15 潤状態のシリコーンゴム様シートを得た。このシリコーンゴム様シートを150℃の熱風循環式オーブンに入れ、1時間かけて乾燥して厚さ2mmのシリコーンゴムシートを得た。乳化時のホモミキサーの電流値およびシリコーンゴムシートの体積抵抗値の測定結果を表-1に示した。これらの結果から、本発明による製造方法では、乳化時のホモミキサーの電流値は低く、得られたシリコーンゴム  
20 の体積抵抗値も低いことがわかる。

## 実施例2

実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム塩の0.5%水溶液 [(E) 成分] 50部に比表面積200m<sup>2</sup>/gのヒュームドシリカ [(B) 成分] 1.0部、平均粒径が35nmのアセチレンブラック [(C) 成分] 5部、平均粒径が5μmの  
25

石英粉末〔(D) 成分〕 15部を加え、実施例1と同一のホモミキサーを使用し、同様の条件で攪拌、混合して均一な水分散物を調製した。次いでこの水分散物に実施例1と同一のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー〔(A) 成分〕 同一量と同一の乳化剤〔(F) 成分〕 同一量を加え、実施例1と同様の条件  
5 で水性エマルジョンを調製した。次に、この水性エマルジョンに、実施例1と同一の硬化剤同一量および実施例1と同一の付加反応抑制剤同一量を加えて攪拌、混合した後、実施例1と同一条件でシリコーンゴムシートを作製した。乳化時のホモミキサーの電流値およびシリコーンゴムシートの体積抵抗値の測定結果を表1に示した。

10

#### 比較例1

吸水性ポリマーであるアクリル酸塩重合体部分ナトリウム塩架橋物（三洋化成株式会社製、商品名サンフレッシュST500D）に水を吸収させ膨潤させて作ったゲル状物（該吸水性ポリマー含有量0.2%）50部に比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ〔(B) 成分〕 1.0部、平均粒径 $35\text{ nm}$ のアセチレンブラック〔(C) 成分〕 2.0部を加え、実施例1と同一のホモミキサーを使用し、  
15 回転数 $5,000\text{ rpm}$ で5分間かけて攪拌混合して水分散液を調製した。実施例1と同一のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、乳化剤、ホモミキサーを使用し、実施例1と同一の条件で水性エマルジョンを調製した。  
20 次に、この水性エマルジョンに、実施例1と同一の硬化剤同一量および実施例1と同一の付加反応抑制剤同一量を加えて攪拌、混合した後、実施例1と同一条件でシリコーンゴムシートを作製した。ホモミキサーの電流値およびシリコーンゴムシートの体積抵抗値の測定結果を表1に示した。充填剤量が少ないも拘わらずホモミキサーの電流値が大きいので、カーボンブラックの配合量を増加できない  
25 ことがわかる。

## 比較例 2

実施例 1 において、水溶性ポリマー水溶液の代わりに水を使用した以外は実施例 1 と同一条件で水性エマルションの調製を試みたが、安定なエマルションを調製  
5 できず、硬化させても湿潤状態のシリコーンゴム様成形体を得ることができなかった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ジメチルシロキサン・メチルヒニルシロキサンコポリマー (部)	100	100	100	100
ポリアクリル Na 水溶液 (部)	50	50		
吸水性ポリマーのゲル状物 (部)			50	
水 (部)				50
ヒュームトシリカ (部)	1.0	1.0	1.0	1.0
アセチレンブラック (部)	10	5	2	10
石英粉末 (部)		15		
ポリオキシエチレンジラウレート (部)	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリオキシエチレンジオレート (部)	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリオキシエチレンジオレート (部)	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化状態	良好	良好	良好	乳化せず
電流値 (A)	0.7	0.7	0.8	—
体積抵抗値 (k $\Omega$ )	1.4	7.5	30	—

上記の表 1 において、ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液を使用しないと、乳化できず、乳化できても電流値が大きく、すなわち、攪拌混合時の負荷が大きく、体積抵抗値が大きく、導電性充填剤の導電性付与効果が乏しいことがわかる。

### 5 実施例 3

水に 2.0 % のポリアクリル酸ナトリウム塩を加えて 48 時間静置後に手動で混合することにより、ポリアクリル酸ナトリウム塩が均一に溶解した水溶液を調製した。このポリアクリル酸ナトリウム塩の 2.0 % 水溶液 [(E) 成分] 100 部に比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  のヒュームドシリカ [(B) 成分] 1.0 部、平均粒径  
10 が  $2.5 \mu\text{m}$  のアルミナ [(D) 成分] 200 部、平均粒径が  $300 \mu\text{m}$  の酸化ホウ素 1.0 部 [(D) 成分] を加え、実施例 1 と同一のホモミキサーを使用し同様の条件で攪拌混合して均一な水分散物を調製した。この水分散物に、粘度  $7,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン (ビニル基含有量 0.30 %) [(A) 成分] 100 部と、HLB 10.5 の高  
15 級アルコール系非イオン性界面活性剤 (三洋化成工業社製、商品名サンノニックス SS-50) [(F) 成分] 2.5 部、HLB 12.8 の高級アルコール系非イオン性界面活性剤 (三洋化成工業社製、商品名サンノニックス SS-70) [(F) 成分] 2.5 部を加え、実施例 1 と同一のミキサーを使用し、回転数  $5,000 \text{ rpm}$  で攪拌して均一な水性エマルジョンを調製した。攪拌時の電流値を測定したところ 0.  
20 7 A であった。

### 実施例 4

実施例 1 で使用したポリアクリル酸ナトリウム塩の 0.5 % 水溶液 [(E) 成分] 100 部に比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  のヒュームドシリカ [(B) 成分] 1.0 部、  
25 平均粒径が  $45 \mu\text{m}$  のホウ珪酸マイクロバルーン 80 部 [(D) 成分] を加え、実

実施例 1 と同一のホモミキサーを使用して、実施例 1 と同様の条件で攪拌、混合して均一な水分散物を調製した。この水分散物に、粘度 7, 0 0 0 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量 0. 3 0 %）〔(A) 成分〕 1 0 0 部と、参考例 1 で使用したサンノニック SS-50  
5 〔(F) 成分〕 2. 5 部とサンノニック SS-70 〔(F) 成分〕 2. 5 部を加え、実施例 1 と同一のホモミキサーを使用し、回転数 5, 0 0 0 r p m で攪拌混合して水性エマルジョンを調製した。このときの電流値は 0. 7 A であった。この水性エマルジョンは、長時間ホウ珪酸マイクロバルーンが浮遊せず安定であった。

#### 10 実施例 5

実施例 1 で使用したポリアクリル酸ナトリウム塩の 0. 5 % 水溶液 5 0 部〔(E) 成分〕に、比表面積 2 0 0 m<sup>2</sup>/g のヒュームドシリカ 1 0 部〔(B) 成分〕、顔料用カーボンブラック 0. 5 部、HLB 1 0. 5 の高級アルコール系非イオン性界面活性剤（三洋化成工業社製、商品名サンノニックス SS-50）〔(F) 成分〕 0. 7  
15 部、HLB 1 2. 8 の高級アルコール系非イオン性界面活性剤（三洋化成工業社製、商品名サンノニック SS-70）〔(F) 成分〕 0. 7 部および HLB 値が 6. 6 のポリオキシエチレンジオレエート〔(F) 成分〕 3. 6 部を加え、T. K. ホモミキサー MARK II 2. 5 型を使用し、回転数 5, 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌、混合して、均一な水分散物を調製した。この水分散物に、粘度 1 0, 0 0 0 mPa・  
20 s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量 0. 1 4 %）〔(A) 成分〕 1 0 0 部を加え、T. K. ホモミキサー MARK II 2. 5 型を使用し、回転数 5, 0 0 0 r p m で攪拌、混合して水性エマルジョンを調製した。

次に、この水性エマルジョンと、この水性エマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 1 0 0 部当たり 0. 5 部の両末  
25

端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素含有量0.8%）、0.1部の塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金濃度0.4%）〔(G)成分]および0.1部の3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール（付加反応抑制剤）

5 をプラスチック容器に投入し、手動で混合した後に真空ポンプで脱気した。次に、脱気したシリコーンゴム用水性エマルジョンを、60メッシュのスクリーンを使用してポリエステル織物の生地スクリーン印刷し、100℃の熱風循環式オーブンに入れ10分間かけて脱水しつつ硬化させた。シリコーンゴム皮膜が形成され生地によく密着していた。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明の第1工程と第2工程からなるシリコーンゴムの製造方法は、第1工程では攪拌、混合時のミキサーの負荷が軽減されており、かつ、第2工程では水性エマルジョンを直ちに硬化に供することができるので、種々の形状、性能、用途の

15 シリコーンゴム成形品を製造するのに有用である。

本発明のシリコーンゴム用水性エマルジョンの製造方法は、攪拌、混合時のミキサーの負荷が軽減されており、本発明のシリコーンゴム用水性エマルジョンは、均一性と安定性が優れているので、シリコーンゴムの製造に供するのに有用である。

20

25

## 請求の範囲

1. (1-1)(E)水溶性ポリマーを含有する水10～300重量部、(B)微粉状シリ  
カ系充填剤1～40重量部、(C)導電性充填剤0～500重量部および(D)非導  
5 電性無機質充填剤（ただし、微粉状シリカ系充填剤を除く）0～500重量部  
〔ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部であ  
る〕からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで(1-2)前記充填剤  
の水分散物に、(A)25℃における粘度が100～500,000 mPa・s  
であり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオ  
10 ルガノポリシロキサン100重量部、(F)乳化剤0.1～10重量部および(G)  
硬化剤を任意の順序で攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する  
工程からなる第1工程と、(2-1)第1工程により調製された水性エマルション  
を硬化させて湿潤のシリコーンゴム様硬化物を形成し、そのシリコーンゴム様  
硬化物から水を除去してシリコーンゴムを得るか、(2-2)第1工程により調製  
15 された水性エマルションを脱水しつつ硬化させてシリコーンゴムを得る第2  
工程とを備えることを特徴とするシリコーンゴムの製造方法。
2. 第1工程の(1-2)工程が、前記充填剤の水分散物に、(A)成分100重量部、  
(F)成分0.1～10重量部および(G)成分を加えて攪拌、混合することによ  
20 り水性エマルションを調製する工程、または、前記充填剤の水分散物に(A)  
成分100重量部および(F)成分0.1～10重量部を加えて攪拌、混合した  
後、さらに(G)成分を加えて攪拌、混合することにより水性エマルションを  
調製する工程であることを特徴とする請求項1記載のシリコーンゴムの製造  
方法。



3. (3-1)(E)水溶性ポリマーを含有する水10～300重量部、(B)微粉状シリ  
カ系充填剤1～40重量部、(C)導電性充填剤0～500重量部および(D)非  
導電性無機質充填剤(ただし、微粉状シリカ系充填剤を除く)0～500重量  
部[ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部で  
5 ある]および(F)乳化剤0.1～10重量部からなる前記充填剤の水分散物を  
調製する工程、次いで(3-2)前記充填剤の水分散物に、(A)25℃における粘  
度が100～500,000 mPa・sであり、1分子中に少なくとも2個の  
ケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部  
および(G)硬化剤を任意の順序で攪拌、混合することにより水性エマルション  
10 を調製する工程からなる第1工程と、(2-1)第1工程により調製された水性エ  
マルションを硬化させて湿潤のシリコーンゴム様硬化物を形成し、そのシリ  
コーンゴム様硬化物から水を除去してシリコーンゴムを得るか、(2-2)第1工程  
により調製された水性エマルションを脱水しつつ硬化させてシリコーンゴム  
を得る第2工程とを備えることを特徴とするシリコーンゴムの製造方法。
- 15
4. (E)成分中の水溶性ポリマーの含有量が0.1～5重量%であることを特  
徴とする請求項1.または請求項3記載のシリコーンゴムの製造方法。
5. (F)乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1または  
20 請求項3記載のシリコーンゴムの製造方法。
6. (G)硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロ  
キサンの併用であることを特徴とする請求項1または請求項3記載のシリ  
コーンゴムの製造方法。

7. 請求項1と請求項3～請求項6のいずれかに記載のシリコーンゴムの製造方法において、第1工程により製造された水性エマルジョンを脱気処理してから硬化させることを特徴とする請求項1と請求項3～請求項6のいずれか1項に記載のシリコーンゴムの製造方法。

5

8. (E)水溶性ポリマーを含有する水10～300重量部、(B)微粉状シリカ系充填剤1～40重量部、(C)導電性充填剤0～500重量部および(D)非導電性無機質充填剤0～500重量部[ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部である]からなる前記充填剤の水分散物、(A)25℃  
10における粘度が100～500, 000 mPa・sであり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(F)乳化剤0.1～10重量部および(G)硬化剤からなることを特徴とするシリコーンゴム用水性エマルジョン。

15 9. (E)水溶性ポリマーを含有する水10～300重量部、(B)微粉状シリカ系充填剤1～40重量部、(C)導電性充填剤0～500重量部、(D)非導電性無機質充填剤0～500重量部[ただし、(B)成分と(C)成分と(D)成分の合計量が1～500重量部である]および(F)乳化剤0.1～10重量部からなる前記充填剤の水分散物、(A)25℃における粘度が100～500, 000 m  
20 Pa・sであり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部および(G)硬化剤からなることを特徴とするシリコーンゴム用水性エマルジョン。

10. (E)成分中の水溶性ポリマーの含有量が0.1～5重量%であることを  
25 特徴とする請求項8または請求項9記載のシリコーンゴム用水性エマルシヨ

ン。

1 1. (F) 乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 記載のシリコーンゴム用水性エマルション。

5

1 2. (G) 硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとの併用であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 記載のシリコーンゴム用水性エマルション。

10 1 3. (1-1)(E) 水溶性ポリマーを含有する水 10～300 重量部、(B) 微粉状シリカ系充填剤 1～40 重量部、(C) 導電性充填剤 0～500 重量部および(D) 非導電性無機質充填剤 0～500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の合計量が 1～500 重量部である] からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで(1-2) 前記充填剤の水分散物に、(A) 25℃における粘度  
15 が 100～500, 000 mPa・s であり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、(F) 乳化剤 0.1～10 重量部および(G) 硬化剤を任意の順序で加え攪拌、混合することにより水性エマルションを調製する工程よりなることを特徴とするシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

20

1 4. (3-1)(E) 水溶性ポリマーを含有する水 10～300 重量部、(B) 微粉状シリカ系充填剤 1～40 重量部、(C) 導電性充填剤 0～500 重量部、(D) 非導電性無機質充填剤 0～500 重量部 [ただし、(B) 成分と (C) 成分と (D) 成分の合計量が 1～500 重量部である] および(F) 乳化剤 0.1～10 重量部からなる前記充填剤の水分散物を調製する工程、次いで(3-2) 前記充填剤の水分  
25

散物に、(A) 25℃における粘度が100～500,000 mPa・sであり、  
1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノ  
ポリシロキサン100重量部および(G) 硬化剤を任意の順序で加え攪拌、混合  
することにより水性エマルションを調製する工程よりなることを特徴とする  
5 シリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

15 15. (E) 成分中の水溶性ポリマーの含有量が0.1～5重量%であることを  
特徴とする請求項13または請求項14記載のシリコーンゴム用水性エマル  
ションの製造方法。

10

16. (F) 乳化剤が非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項13ま  
たは請求項14記載のシリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

15 17. (G) 硬化剤が白金系触媒とケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシ  
ロキサンの併用であることを特徴とする請求項13または請求項14記載の  
シリコーンゴム用水性エマルションの製造方法。

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002109

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L83/07, C08L83/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L83/00-83/16, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS, ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-60283 A (Bayer AG.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0034] to [0038] & US 2002/0061365 A1 & EP 819735 A2	1-17
X	JP 63-6053 A (Rhone Poulenc Chimie), 12 January, 1988 (12.01.88), Claims; page 5, upper left column, line 10 to upper right column, line 15 & US 4791029 A & EP 253747 A1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June, 2004 (21.06.04)

Date of mailing of the international search report

06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002109

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-66753 A (Dow Corning Corp.), 05 April, 1986 (05.04.86), Claims (particularly, Claims 9 to 10); page 6, upper right column, line 12 to page 7, upper right column, line 15; page 9, upper right column, lines 14 to 17 & US 4545914 A & EP 173561 A2	1-17
X	JP 61-66754 A (Dow Corning Corp.), 05 April, 1986 (05.04.86), Claims (particularly, Claim 10); page 5, lower left column, line 14 to page 6, lower left column, line 15; page 8, upper right column, line 18 to lower left column, line 1 & US 4547312 A & EP 173560 A2	1-17
A	JP 2-248463 A (Dow Corning Corp.), 04 October, 1990 (04.10.90), Claims & US 4954554 A & EP 385342 A1	1-17
A	JP 5-222292 A (Dow Corning Corp.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0025], [0029], [0039] & EP 542498 A2	1-17
A	JP 56-36546 A (Dow Corning Corp.), 09 April, 1981 (09.04.81), Claims & US 4248751 A	1-17
A	JP 2000-169704 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims 5, 10; Par. No. [0025] (Family: none)	1-17
A	JP 2000-178448 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Claims 1 to 3; Par. No. [0020] (Family: none)	1-17
E,A	JP 2004-143332 A (Shindo Sen'I Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims 1 to 5; examples 1 to 4 (Family: none)	1-17
E,A	JP 2004-91569 A (Nichias Corp.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 83/07,  
C08L 83/05,

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 83/00- 83/16,  
C08G 77/00- 77/62,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-60283 A(バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1998.03.03, 請求項1~10, 段落[0034]~[0038] &US 2002/0061365 A1&EP 819735 A2	1-17
X	JP 63-6053 A(ローヌ・プーラン・シミ) 1988.01.12, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第10行~同頁 右上欄第15行&US 4791029 A&EP 253747 A1	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
前田 孝泰

4 J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-66753 A(ダウ コーニング コーポレーション) 1986.04.05, 特許請求の範囲(特に第9~10項), 第6頁右上欄 第12行~第7頁右上欄第15行, 第9頁右上欄第14~17行 &US 4545914 A&EP 173561 A2	1-17
X	JP 61-66754 A(ダウ コーニング コーポレーション) 1986.04.05, 特許請求の範囲(特に第10項), 第5頁左下欄 第14行~第6頁左下欄第15行, 第8頁右上欄第18行~同頁左下欄第1行 &US 4547312 A&EP 173560 A2	1-17
A	JP 2-248463 A(ダウ コーニング コーポレーション) 1990.10.04, 特許請求の範囲 &US 4954554 A&EP 385342 A1	1-17
A	JP 5-222292 A(ダウ・コーニング・コーポレーション) 1993.08.31, 請求項1~5, 段落[0025], 段落[0029], 段落[0039]&EP 542498 A2	1-17
A	JP 56-36546 A(ダウ・コーニング・コーポレーション) 1981.04.09, 特許請求の範囲&US 4248751 A	1-17
A	JP 2000-169704 A(東レ・ダウ・コーニング・シリコン株式会社) 2000.06.20, 請求項5, 請求項10, 段落[0025](ファミリーなし)	1-17
A	JP 2000-178448 A(東レ・ダウ・コーニング・シリコン株式会社) 2000.06.27, 請求項1~3, 段落[0020](ファミリーなし)	1-17
EA	JP 2004-143332 A(新道繊維工業株式会社) 2004.05.20, 請求項1~5, 実施例1~4(ファミリーなし)	1-17
EA	JP 2004-91569 A(ニチアス株式会社) 2004.03.25, 請求項1~5(ファミリーなし)	1-17